

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
22. Januar 2004 (22.01.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/007416 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C07C 51/41,
53/06, A23K 1/16, 1/18, 3/03, C05C 3/00, C05F 11/00

LOHMANN, Anna, Valeska [DE/DE]; Mainstr. 2,
67117 Limburgerhof (DE). SCHMIDT, Volker [DE/DE];
Bellenstrasse 40, 68163 Mannheim (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/007259

(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGE-
SELLSCHAFT; 67056 LUDWIGSHAFEN (DE).

(22) Internationales Anmeldedatum:
7. Juli 2003 (07.07.2003)

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,
MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT,
RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR,
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102 31 894.8 12. Juli 2002 (12.07.2002) DE
102 61 578.0 23. Dezember 2002 (23.12.2002) DE

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL,
PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG,
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US*): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE];
67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): SCHÖNHERR,
Michael [DE/DE]; Conrad-Linck-Str.18, 67227 Franken-
thal (DE). KARL, Jörn [DE/DE]; Jungbuschstrasse 3,
68159 Mannheim (DE). HAUKE, Alexander [DE/DE];
Schnabelbrunnengasse 26, 67071 Ludwigshafen (DE).
DIEBOLD, Gerd [DE/DE]; Pliezhäuser Str. 28, 72768
Reutlingen (DE). HABICH, Andreas [DE/DE]; Mar-
tinskirchweg 26, 67346 Speyer (DE). LENZ, Robert
[DE/DE]; Neue Str.13, 67126 Hochdorf-Assenheim (DE).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: PREPARATIONS CONTAINING DIFORMATES AND SHORT-CHAIN CARBOXYLIC ACIDS

(54) Bezeichnung: ZUBEREITUNGEN, ENTHALTEND DIFORMIATE UND KURZKETTIGE CARBONSÄUREN

(57) Abstract: The invention relates to preparations containing at least one diformate of general formula $XH(COOH)_2$, in which X represents Na, K, Cs, NH_4 , and at least one short-chain carboxylic acid and/or at least one salt of said short-chain carboxylic acid and/or at least one ester and/or at least one derivative of the short-chain carboxylic acid, and the use of said preparations.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft Zubereitungen, enthaltend mindestens ein Diformiat der allgemeinen Formel $XH(COOH)_2$, wobei X = Na, K, Cs, NH_4 bedeutet, und mindestens eine kurzkettige Carbonsäuren und/oder die mindestens ein Salze der kurzkettigen Carbonsäuren und/oder mindestens ein Ester und/oder mindestens ein Derivat der kurzkettigen Carbonsäuren sowie die Verwendung dieser Zubereitungen.

BEST AVAILABLE COPY

WO 2004/007416 A1

Zubereitungen, enthaltend Diformiate und kurzkettige Carbonsäuren

Die vorliegende Erfindung betrifft Zubereitungen enthaltend mindestens ein Diformiat und mindestens eine kurzkettige Carbonsäure und/oder mindestens ein Salz und/oder mindestens ein
5 Ester und/oder mindestens ein Derivat der kurzkettigen Carbonsäure und die Verwendung dieser Zubereitungen.

Ameisensaure Formiate und Herstellmethoden für diese sind seit langem bekannt. So ist in Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Auflage, Nummer 21, Seiten 816 bis 819,
10 Verlag Chemie GmbH, Berlin 1928 sowie Nummer 22, Seiten 919 bis 921, Verlag Chemie GmbH, Berlin 1937 die Darstellung von Natriumdiformiat sowie von Kaliumdiformiat durch Lösen von Natriumformiat sowie von Kaliumformiat in Ameisensäure beschrieben. Durch Temperaturerniedrigung beziehungsweise durch Abdampfen überschüssiger Ameisensäure sind die kristallinen Diformiate zugänglich.

15 DE 424017 lehrt die Herstellung von ameisen-sauren Natriumformiaten mit verschiedenem Säuregehalt durch Einbringen von Natriumformiat in wässrige Ameisensäure in entsprechendem Molverhältnis. Durch Abkühlung der Lösung können die entsprechenden Kristalle erhalten werden.

20 Nach J. Kendall et al., Journal of the American Chemical Society, Vol. 43, 1921, Seiten 1470 bis 1481 sind ameisensaure Kaliumformiate durch Lösen von Kaliumcarbonat in 90%-iger Ameisensäure unter Bildung von Kohlendioxid zugänglich. Die entsprechenden Feststoffe können durch Kristallisation erhalten werden.

25 GB 1,505,388 offenbart die Herstellung carbonsaurer Carboxylat-Lösungen durch Mischen der Carbonsäure mit einer basischen Verbindung des gewünschten Kations in wässriger Lösung. So wird beispielsweise bei der Herstellung carbonsaurer Ammoniumcarboxylat-Lösungen Ammoniakwasser als basische Verbindung eingesetzt.

30 US 4,261,755 beschreibt die Herstellung von ameisen-sauren Formiaten durch Reaktion eines Überschusses an Ameisensäure mit dem Hydroxid, Carbonat oder Bicarbonat des entsprechenden Kations.

35 WO 96/35657 lehrt die Herstellung von Produkten, welche Disalze der Ameisensäure enthalten, durch Vermischen von Kalium-, Natrium-, Cäsium- oder Ammonium-Formiat, Kalium-, Natrium- oder Cäsium-hydroxid, -carbonat oder -bicarbonat oder Ammoniak mit gegebenenfalls wässriger Ameisensäure, anschließender Kühlung des Reaktionsgemisches, Filtration der erhaltenen Aufschlämmung und Trocknung des erhaltenen Filterkuchens sowie Rückführung des Filtrats.

40

Ameisensaure Formiate besitzen eine antimikrobielle Wirkung und werden beispielsweise eingesetzt zur Konservierung sowie zur Ansäuerung von pflanzlichen und tierischen Stoffen, wie etwa von Gräsern, landwirtschaftlichen Produkten oder Fleisch, zur Behandlung von Bioabfällen oder als Additiv zur Tierernährung.

5

WO 96/35337 A1 beschreibt Tierfuttermittel und Tierfutterzusätze, welche Diformiate, insbesondere Kaliumdiformiat enthalten.

10

WO 97/05783 A1 (EP 845 947 A1) beschreibt ein Verfahren zur Kühlung und zur Konservierung von Fisch bei dem ein Kühlmittel mit Ameisensäure und/oder Mono/Di oder Tetrasalzen der Ameisensäure eingesetzt wird. In einer Ausführungsform wird dem Kühlmittelmedium eine C1 bis C4 Monocarbonsäure zugesetzt.

15

WO 98/19560 (EP 957 690 A1) beschreibt ein Verfahren zu Herstellung eines Fischfutters bei dem Ammonium-, Natrium oder Kaliumdiformiat und Ameisensäure in ein Fischprodukte gegeben werden vor der Zugabe der weiteren Futtermittelbestandteile und Verarbeitung zu Fischfutter.

20

WO 98/20911 A1 (EP 961 620 B1) beschreibt ein Verfahren zur Behandlung von feuchtem organischem Abfall, bei dem man eine wässrige Zubereitung aus den Mono- und Disalzen von Format, Acetat oder Propionat einsetzt.

25

WO 01/19207 A1 beschreibt ein flüssiges Konservierungsmittel /Acidifier für Gras sowie landwirtschaftliche Erzeugnisse, Fische und Fischprodukte sowie Fleischprodukte, welches mindestens 50 Gew.-% Ameisensäure und Formate, Ammoniumtetraformat und 2-6 Gew.-% Kalium oder 2-10 Gew.-% Natrium in Form ihrer Hydroxide oder Formate enthält.

30

Diese Lösungen können Benzoesäure sowie Benzoesäurederivate enthalten. Diese Zubereitungen werden für die Silage Fermentation eingesetzt. Zubereitungen enthaltenden Diformiate und Benzoesäure sind nicht genannt.

35

EP 0 683 985 A1 beschreibt Tierfuttermittel, welche einen Stoff ausgewählt aus Lysin, Benzoesäure oder eines Salzes daraus, eines Alkalisalzes einer mineralischen Säure und eines Ammoniumsalzes einer Carbonsäure, die in der Lage ist, den pH-Wert des Exkrementes eines mit diesem Futtermittel gefütterten Tieres für mindestens 24 h unter pH = 7 zu halten.

WO 96/24247 beschreibt Zubereitungen zur Konservierung von organischem Material, enthaltend Ester einer substituierten oder nichtsubstituierten Benzoesäure in Kombination mit einem

weiteren Ester aus aliphatischen C1-C20 Carbonsäuren mit einem C1-C9 Alkohol. Diese Zubereitungen können als weitere Komponenten Ameisensäure enthalten.

5 WO 98/08499 (EP 921 792 A1) beschreibt Zubereitungen, welche Benzoesäure oder Derivate der Benzoesäure enthalten, die in vivo Benzoesäure freisetzen und die Verwendung dieser Zubereitungen als Antibiotika, Wachstumsförderer, zur Reduzierung des Futteraufwandes und Verbesserung der Verdaubarkeit von Aminosäuren.

10 WO 96/24248 beschreibt anti-mikrobielle Zubereitungen, welche 50 bis 99,8 Gew.-% einer substituierten oder nicht-substituierten C1-C4 Monocarbonsäure enthalten und 0,2 bis 30 Gew.-% eines Esters einer substituierten oder nicht-substituierten Benzoesäure.

15 Nachteilig an den Zubereitungen des Standes der Technik sind u.a. die fehlende selektive Wirkung auf Mikroorganismen. Im Bereich der Tierernährung ist insbesondere die selektive Beeinflussung von pathogenen Mikroorganismen (wie beispielsweise E. coli, Salmonella) unter gleichzeitigem Erhalt und oder Förderung der gewünschten Mikroflora wünschenswert. Dies ist mit den Zubereitungen des Standes der Technik nicht ausreichend möglich.

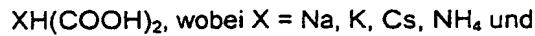
20 Aufgabe der vorliegenden Erfindung war die Bereitstellung von Zubereitungen, welche insbesondere in der Tierernährung als Leistungsförderer und Wachstumsförderer eingesetzt werden können und gegenüber den im Stand der Technik bekannten Zubereitungen ein verbessertes Leistungsprofil bei gleichzeitig guter technischer Handhabbarkeit zeigen. Von besonderem Interesse sind Zubereitungen mit guter Lagerstabilität.

25 Von besonderem Interesse sind hierbei Zubereitungen, die eine Verringerung des pH-Werts im Urin des Tieres bewirken.

30 Es wurde gefunden, dass die erfindungsgemäßen Zubereitungen sich insbesondere für die Verwendung in der Tierernährung eignen. Diese Zubereitungen zeigen hinsichtlich ihrer leistungsfördernden, wachstumsfördernden sowie konservierenden Eigenschaften gegenüber den im Stand der Technik bekannten Zubereitungen synergistische Effekte.

Gegenstand der Erfindung sind demnach Zubereitungen, enthaltend

(i) mindestens ein Diformiat der allgemeinen Formel



5

(ii) mindestens eine kurzkettige Carbonsäure und/oder mindestens ein Salz der kurzkettigen Carbonsäure und/oder mindestens ein Ester der kurzkettigen Carbonsäure und/oder Derivat der kurzkettigen Carbonsäuren.

10 Diformiate und ihre Herstellung sind im Stand der Technik beschrieben. Die erfindungsgemäß einzusetzenden Diformiate sind beispielsweise nach dem in EP 0 824 511 B1 beschriebenen Verfahren erhältlich oder nach den in den noch unveröffentlichten deutschen Patentanmeldungen DE 101 547 15.3 und DE 102 107 30.0 beschriebenen Verfahren.

15 Als Diformiate geeignet sind Natriumdiformiat, Kaliumdiformiat, Cäsiumdiformiat sowie Ammoniumdiformiat. In einer bevorzugten Ausführungsform wird als Diformiat Kaliumdiformiat eingesetzt. In einer weiteren Ausführungsform können die genannten Diformiate in Mischungen untereinander eingesetzt werden.

20 Die erfindungsgemäßen Zubereitungen enthalten kurzkettige Carbonsäuren und/oder Salze der kurzkettigen Carbonsäuren und/oder Ester der kurzkettigen Carbonsäuren und/oder Derivate der kurzkettigen Carbonsäuren.

Unter kurzkettigen Carbonsäuren im Sinne der Erfindung werden Carbonsäuren verstanden, welche gesättigt oder ungesättigt und/oder geradkettig oder verzweigt oder cyclisch und/oder aromatisch und/oder heterocyclisch sein können. Unter „kurzkettig“ im Sinne der Erfindung werden Carbonsäuren verstanden die bis zu 12 C-Atome enthalten, insbesondere bis zu 10 C-Atome, insbesondere bis zu 8 C-Atome. Die kurzkettigen Carbonsäuren weisen üblicherweise ein Molekulargewicht kleiner 750 auf. Die kurzkettigen Carbonsäuren im Sinne der Erfindung können ein, zwei, drei oder mehr Carboxygruppen aufweisen. Die Carboxygruppen können ganz oder teilweise als Ester, Säureanhydrid, Lacton, Amid, Imidsäure, Lactam, Lactim, Dicarboximid, Carbohydrazid, Hydrazon, Hydroxam, Hydroxim, Amidin, Amidoxim oder Nitril vorliegen.

Derivate der kurzkettigen Carbonsäuren sind kurzkettige Carbonsäuren, welche entlang der Kohlenstoffkette oder des Ringgerüsts einfach, zweifach, dreifach oder mehrfach substituiert sind. Zu den Substituenten der erfindungsgemäßen Carbonsäuren sind beispielsweise zu zählen C1-C8-Alkyl-, C2-C8-Alkenyl-, Aryl-, Aralkyl- und Aralkenyl-, Hydroxymethyl-, C2-C8-Hydroxyalkyl-, C2-C8-Hydroxyalkenyl-, Aminomethyl-, C2-C8-Aminoalkyl-, Cyano-, Formyl-,

Oxo-, Thioxo-, Hydroxy-, Mercapto-, Amino-, Carboxy- oder Iminogruppen. Bevorzugte Substituenten sind C1-C8-Alkyl-, Hydroxymethyl-, Hydroxy-, Amino- und Carboxygruppen.

Als Beispiele für erfindungsgemäße kurzkettinge Carbonsäuren seien genannt Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Milchsäure, Zitronensäure, Isobuttersäure, Valeriansäure, Isovaleriansäure, Pivalinsäure, Oxalsäure, Malonsäure, Salicylsäure, Weinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Glycerinsäure, Glyoxylsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Propiolsäure, Crotonsäure, Isocrotonsäure, Elaidinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Muconsäure, Citraconsäure, Mesaconsäure, Camphersäure, o.m.p.-Phthalsäure, Naphthoesäure, Benzoessäure, Toluoylsäure, Hydratropasäure, Atropasäure, Zimtsäure, Isonicotinsäure, Nicotinsäure, Bicarbaminsäure, 4,4'-Dicyano-6,6'-binicotinsäure, 8-Carbamoyloctansäure, 1,2,4-Pentantricarbonsäure, 2-Pyrrolcarbonsäure, 1,2,4,6,7-Naphthalinpentaessigsäure, Malonaldehydsäure, 4-Hydroxy-phthalamidsäure, 1-Pyrazolcarbonsäure, Gallussäure oder Propantricarbonsäure.

15

In einer bevorzugten Ausführungsform enthalten die Zubereitungen als kurzkettinge Carbonsäure (ii) Benzoessäure und/oder Salze der Benzoessäure und/oder Ester der Benzoessäure und/oder Benzoessäurederivate und/oder Salze der Benzoessäurederivate und/oder Ester der Benzoessäurederivate.

20

Bevorzugte Benzoessäurederivate sind mono-, di- und trihydroxysubstituierte Benzoessäure.

Beispielsweise seien genannt m-Hydroxybenzoessäure, o-Hydroxybenzoessäure und p-Hydroxybenzoessäure.

25

Beispielsweise seien genannt 2,4-Dihydroxybenzoessäure, 2,5-Dihydroxybenzoessäure, 2,6-Dihydroxybenzoessäure, 3,5-Dihydroxybenzoessäure, 3,6-Dihydroxybenzoessäure, 2,4,6-Trihydroxybenzoessäure.

30

Besonders bevorzugt sind monohydroxysubstituierte Benzoessäuren, insbesondere p-Hydroxybenzoessäure.

Bevorzugt sind Methylbenzoat, Ethylbenzoat, n-Propylbenzoat und Isopropylbenzoat sowie Ethyl-p-Hydroxybenzoat, Natriummethyl-p-hydroxybenzoat, Propyl-p-hydroxybenzoat, Natrium-p-hydroxybenzoat, Methyl-p-hydroxybenzoat und Natriummethyl-p-hydroxybenzoat.

35

In einer weiteren Ausführungsform können die genannten Benzoate in Mischungen untereinander eingesetzt werden.

Als Salze der kurzkettigen Carbonsäuren seien Alkali- und/oder Erdalkalisalze sowie Ammoniumsalze genannt. Als Alkalisalze seien genannt: Lithium, Natrium, Kalium und Caesium-salze. Besonders bevorzugt sind Natrium und/oder Kaliumsalze. Als Erdalkalisalze seien genannt
5 Calcium, Strontium und Magnesiumsalze, besonders bevorzugt sind Calcium- und Magnesiumsalze.

Als Ester der kurzkettigen Carbonsäuren seien die Ester mit Alkoholen genannt. Als Alkohole sind sowohl monofunktionelle als auch bifunktionelle sowie polyfunktionelle (mehr als 2 Hydroxylgruppen) geeignet. Als Alkohole sind sowohl lineare als auch verzweigte Alkohole geeignet
10 Besonders geeignet sind Alkohole mit 1 bis 10 C-Atomen, insbesondere mit 1 bis 6 C-Atomen. Exemplarisch seien genannt: Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butylalkohol, i-Butylalkohol. Bevorzugt sind Methanol, Ethanol, n-Propanol und Isopropanol. Geeignete Ester sind weiterhin Ester mit Alkoholen mit mehr als einer Hydroxylgruppe, wie beispielsweise Glykole,
15 le, exemplarisch sei 1,2 Propandiol genannt oder Triole, wie beispielsweise Glycerol.

Bevorzugte Ester sind Methyl-, Ethyl-, n-Propyl- und Isopropyl-Ester.

Besonders bevorzugt ist der Einsatz der Säuren und/oder Salze und/oder Ester von Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Fumarsäure, Salicylsäure, Zitronensäure, Milchsäure
20 und/oder Weinsäure.

Ganz besonders bevorzugt ist der Einsatz von Natriumpropionat.

25 In einer weiteren Ausführungsform können die genannten kurzkettigen Carbonsäuren, Salze und/oder Ester in Mischungen untereinander eingesetzt werden.

Exemplarisch seien genannt:

30 Zubereitungen, enthaltend Kaliumdiformiat, Benzoesäure und Propionsäure;

Zubereitungen, enthaltend Kaliumdiformiat, p-Hydroxybenzoesäure und Propionsäure;

Zubereitungen, enthaltend Kaliumdiformiat, Benzoesäure und Natriumpropionat;

35 Zubereitungen, enthaltend Kaliumdiformiat, p-Hydroxybenzoesäure und Natriumpropionat;

Zubereitungen, enthaltend Kaliumdiformiat, Natriumbenzoat und Natriumpropionat;

Zubereitungen, enthaltend Kaliumdiformiat, Natriumbenzoat und Propionsäure;

- Zubereitungen, enthaltend Kaliumdiformiat, Benzoesäure und Ameisensäure;
Zubereitungen, enthaltend Kaliumdiformiat, Benzoesäure und Essigsäure
Zubereitungen, enthaltend Kaliumdiformiat, Benzoesäure, Essigsäure und Ameisensäure;
- 5 Zubereitungen, enthaltend Kaliumdiformiat, Natriumbenzoat und Ameisensäure;
Zubereitungen, enthaltend Kaliumdiformiat, Natriumbenzoat und Essigsäure
Zubereitungen, enthaltend Kaliumdiformiat, Natriumbenzoat, Essigsäure und Ameisensäure;
- 10 Zubereitungen, enthaltend Kaliumdiformiat, Benzoesäure und Fumarsäure;
Zubereitungen, enthaltend Kaliumdiformiat, Benzoesäure und Salicylsäure;
Zubereitungen, enthaltend Kaliumdiformiat, Benzoesäure und Zitronensäure;
Zubereitungen, enthaltend Kaliumdiformiat, Benzoesäure und Milchsäure;
Zubereitungen, enthaltend Kaliumdiformiat, Benzoesäure und Weinsäure;
- 15 Zubereitungen, enthaltend Kaliumdiformiat, Benzoesäure, Natriumpropionat;
Zubereitungen, enthaltend Kaliumdiformiat, Benzoesäure, Natriumpropionat und Ameisensäure;
Zubereitungen, enthaltend Kaliumdiformiat, Benzoesäure, Natriumpropionat und Essigsäure;
Zubereitungen, enthaltend Kaliumdiformiat, Benzoesäure, Natriumpropionat und Fumarsäure;
- 20 Zubereitungen, enthaltend Kaliumdiformiat, Benzoesäure, Natriumpropionat und Salicylsäure;
Zubereitungen, enthaltend Kaliumdiformiat, Benzoesäure, Natriumpropionat und Milchsäure;
Zubereitungen, enthaltend Kaliumdiformiat, Benzoesäure, Natriumpropionat und Weinsäure;
- Zubereitungen, enthaltend Kaliumdiformiat, Natriumbenzoat, Natriumpropionat;
- 25 Zubereitungen, enthaltend Kaliumdiformiat, Natriumbenzoat, Natriumpropionat und Ameisensäure;
Zubereitungen, enthaltend Kaliumdiformiat, Natriumbenzoat, Natriumpropionat und Essigsäure;
Zubereitungen, enthaltend Kaliumdiformiat, Natriumbenzoat, Natriumpropionat und Fumarsäure;
Zubereitungen, enthaltend Kaliumdiformiat, Natriumbenzoat, Natriumpropionat und Salicylsäure;
- 30 Zubereitungen, enthaltend Kaliumdiformiat, Natriumbenzoat, Natriumpropionat und Milchsäure;
Zubereitungen, enthaltend Kaliumdiformiat, Natriumbenzoat, Natriumpropionat und Weinsäure;
- Zubereitungen, enthaltend Kaliumdiformiat, p-Hydroxybenzoat, Natriumpropionat;
- 35 Zubereitungen, enthaltend Kaliumdiformiat, p-Hydroxybenzoat, Natriumpropionat und Ameisensäure;
Zubereitungen, enthaltend Kaliumdiformiat, p-Hydroxybenzoat, Natriumpropionat und Essigsäure;

Zubereitungen, enthaltend Kaliumdiformiat, p-Hydroxybenzoat, Natriumpropionat und Fumar-säure;

Zubereitungen, enthaltend Kaliumdiformiat, p-Hydroxybenzoat, Natriumpropionat und Salicyl-säure;

- 5 Zubereitungen, enthaltend Kaliumdiformiat, p-Hydroxybenzoat, Natriumpropionat und Milch-säure;

Zubereitungen, enthaltend Kaliumdiformiat, p-Hydroxybenzoat, Natriumpropionat und Wein-säure;

- 10 In einer weiteren Ausführungsform können die erfindungsgemäßen Zubereitungen neben den (i) und (ii) weitere Bestandteile enthalten. Die Wahl der weiteren Bestandteile richtet sich dabei nach dem gewählten Einsatzgebiet der so erhältlichen Zubereitungen. Als weitere Bestandteile im Sinne der vorliegenden Erfindung werden beispielsweise folgende Stoffe genannt: Vitamine, Carotinoide, Spurenelementen, Antioxidantien, Enzyme, Aminosäuren, Mineralstoffen, Emulga-
15 toren, Stabilisatoren, Konservierungsmittel, Bindemittel, Antibackmittel und/oder Geschmacks-stoffe.

In einer weiteren Ausführungsform können die erfindungsgemäßen Zubereitungen Träger ent-halten. In dieser Ausführungsform liegen die Diformiate bevorzugt an den Träger gebunden vor.

- 20 Als Träger eignen sich „inerte“ Trägermaterialien, d.h. Materialien die keine negativen Wechsel-wirkungen mit den in der erfindungsgemäßen Zubereitung eingesetzten Komponenten zeigen. Selbstverständlich muss das Trägermaterial für die jeweilige Verwendungen als Hilfsstoff, z.B. in Tierfuttermitteln, unbedenklich sein. Als Trägermaterialien eignen sich sowohl anorganische als auch organisch Träger. Als Beispiele für geeignete Trägermaterialien sind zu nennen: niedermo-
25 lekulare anorganische oder organische Verbindungen sowie höhermolekulare organische Ver-bindungen natürlichen oder synthetischen Ursprungs. Beispiele für geeignete niedermolekulare anorganische Träger sind Salze, wie Natriumchlorid, Calciumcarbonat, Natriumsulfat und Mag-nesiumsulfat Kieselgur oder Kieselsäure bzw. Kieselsäurederivate, wie z.B. Siliziumdioxide, Silicate oder Kieselgele. Beispiele für geeignete organische Träger sind insbesondere Zucker,
30 wie z. B. Glucose, Fructose, Saccharose sowie Dextrine und Stärkeprodukte. Als Beispiele für höhermolekulare organische Träger sind zu nennen: Stärke- und Cellulosepräparate, wie insbe-sondere Maisstärke, Maisspindelmehl, gemahlene Reishüllen, Weizengrieskleie oder Getreide-mehle, wie z. B. Weizen-, Roggen-, Gersten- und Hafermehl oder -Kleie oder Gemische davon.

- 35 In einer weiteren Ausführungsform können die erfindungsgemäßen Zubereitungen Zuschlagstof-fe enthalten. Unter "Zuschlagstoffen" werden Stoffe verstanden, die der Verbesserung der Pro-dukteigenschaften, wie Staubverhalten, Fließeigenschaften, Wasseraufnahmefähigkeit und Lagerstabilität dienen. Zuschlagstoffe und/oder Mischungen davon können auf der Basis von

Zuckern z.B. Lactose oder Maltodextrin, auf der Basis von Getreide- oder Hülsenfruchtprodukten z.B. Maisspindelmehl, Weizenkleie und Sojaschrot, auf der Basis von Mineralsalzen u.a. Calcium-, Magnesium-, Natrium-, Kaliumsalze, sowie auch D-Pantothersäure oder deren Salze selbst (chemisch oder fermentativ hergestelltes D-Pantothersäuresalz) sein.

5

Die erfindungsgemäßen Zubereitungen können die weiteren Bestandteile, Träger und Zuschlagsstoffe in Mischungen enthalten.

- 10 Die Herstellung der erfindungsgemäßen Zubereitungen erfolgt im einfachsten Fall durch Mischen der Komponenten. Ebenso kann die Herstellung durch Mischen von Lösungen der Komponenten (i) und (ii) erfolgen und gegebenenfalls sich anschließender Entfernung der Lösungsmittel. Denkbar ist weiterhin die Herstellung durch Mischung von Schmelzen der beiden Komponenten.

15

- Die einfachste Form der Mischung ist das Zusammenbringen der Komponenten in einem Mischer. Solche Mischer sind dem Fachmann bekannt, beispielsweise von den Firmen Ruberg, Lödige, Drais, Engelsmann etc. Die Mischer können diskontinuierlich oder kontinuierlich betrieben werden. Im diskontinuierlichen Mischer werden die zu mischenden Komponenten im gewünschten Verhältnis vorgelegt und dann eine hinreichende Zeit im Bereich von Minuten bis Stunden gemischt. Die Mischzeit und die Mischbeanspruchung werden so festgelegt, dass die beiden Komponenten homogen verteilt in der Mischung vorliegen. Im Fall der kontinuierlichen Mischung werden beide Komponenten kontinuierlich zugegeben, gegebenenfalls nach einer Vormischung. Auch im kontinuierlichen Mischer ist die Verweilzeit und Mischbeanspruchung so zu wählen, dass beide Komponenten homogen verteilt in der Mischung vorliegen. Die Mischzeit ist im kontinuierlichen Fall häufig kürzer und die Beanspruchung höher als im Fall der diskontinuierlichen Mischung. Die Mischung wird üblicherweise bei Raumtemperatur durchgeführt, kann aber auch bei höheren oder niedrigeren Temperaturen durchgeführt werden. In einer bevorzugten Ausführungsform werden die Mischungen bei Temperaturen über 25 °C, insbesondere über 25
30 40 insbesondere über 60 °C durchgeführt. Die Mischung kann bei Normaldruck, im Vakuum oder bei Überdruck durchgeführt werden. Für die hier beschriebenen Mischaufgaben ist die Mischung bei Normaldruck zu bevorzugen.

35

In einer weiteren Ausführungsform könne die Komponenten in Form von Schmelzen gemischt werden. Dabei können sowohl beide Komponenten geschmolzen sein als auch nur eine der beiden Komponenten. Werden beide Komponenten in Form von Schmelzen gemischt, so können dafür typische, dem Fachmann auf dem Gebiet der Emulgiertechnik wohlbekannte Apparate eingesetzt werden. Das sind beispielsweise in der diskontinuierlichen Betriebsweise Rührbe-

hälter, im kontinuierlichen Fall statische Mischer, Lochblenden oder Zahnkränzemulgiermaschinen. Sind die beiden Schmelzen nicht mischbar dann liegt nach der Mischung eine der beiden Komponenten dispers in der anderen verteilt vor. Für den Fall das die Komponenten mischbar sind liegt eine homogene Mischung vor. Die so erhaltene Schmelze wird anschließend erstarrt.

5 Dafür werden Apparate wie beispielsweise Kühlbänder, Kühlwalzen, Prilltürme, Sprühwirbelschichten und andere dem Fachmann zur Erstarrung bekannte Apparate eingesetzt. Wenn nur eine der beiden Komponenten geschmolzen ist dann werden Dispergierapparate verwendet, um den Feststoff in der Schmelze zu verteilen. Als Dispergierapparate können Rührkessel oder andere dem Fachmann bekannte flüssig-fest-Mischer eingesetzt werden. Die Erstarrung der

10 Mischung erfolgt in gleicher Weise wie oben für die Mischung von zwei Schmelzen beschrieben.

Es ist möglich die Mischung beider Komponenten in gelöster Form oder die Dispergierung der einen Komponente als Feststoff in einer Lösung der anderen Komponente möglich. Geeignete Lösemittel sind beispielsweise Wasser oder organische Lösemittel, wobei für Komponente (i)

15 bevorzugt Wasser und für Komponenten (ii) bevorzugt Wasser und/oder organische Lösemittel eingesetzt werden. Diese Mischungen werden dann durch Trocknung in einen Feststoff mit den gewünschten Eigenschaften (z.B. Partikelgröße, Schüttgewicht, Stabilität) überführt. Trocknungsverfahren sind dem Fachmann aus der Literatur bekannt z.B. O. Krischer, W. Kast Trocknungstechnik Erster Band "Die wissenschaftlichen Grundlagen der Trocknungstechnik"

20 Springer-Verlag 1978 (ISBN 3-540-08280-8) oder Krischer / Kröll Trocknungstechnik Zweiter Band, "Trockner und Trocknungsverfahren", Springer-Verlag 1959 sowie K. Kröll, W. Kast , Trocknungstechnik Dritter Band, "Trocknen und Trockner in der Produktion" (ISBN 3-540-18472-4) oder in K. Masters, "Spray Drying Handbook", Longman Scientific & Technical 1991 (ISBN 0-582-06266-7), oder auch H. Uhlemann, L. Mörl: "Wirbelschicht -

25 Sprühgranulation" (ISBN 3-540-66985-X)

Eine weiter bevorzugte Form der Zubereitung beider Komponenten ist die Verdampfung der einen Komponente und ihr Niederschlagen auf der anderen Komponente. Solche Verfahren sind aus der Literatur bekannt als Sublimations- oder Desublimationsverfahren. Sie werden häufig

30 angewendet, um Stoffe in sehr reiner Form zu gewinnen. Hier wird das Verfahren eingesetzt, um einen Stoff homogen auf den anderen aufzubringen. Bei dem Verfahren wird der flüchtige Stoff (z.B. Komponente (ii)) bevorzugt bei erhöhter Temperatur und niedrigem Druck aus der festen oder flüssigen Form in die Gasphase gebracht (verdunstet, verdampft oder sublimiert). Als Apparat zum Verdampfen (Verdampfer oder Sublimator) können alle beheizbaren und/oder

35 evakuierbaren verfahrenstechnischen Apparate genutzt werden, z.B. Rührbehälter und Mischer. Der Dampf der flüchtigen Komponente wird dann auf der anderen Komponente im Desublimator niedergeschlagen, wobei die zweite Komponente günstigerweise eine niedrigere Temperatur

aufweist als die erste Komponente im Sublimator. Apparate zum Niederschlagen der Komponente können beispielsweise Mischer, Festbetten oder Wirbelschichten sein.

- 5 In einer bevorzugten Ausführungsform liegen die Zubereitungen in fester Form vor. Je nach anwendungstechnischer Anforderung können die Zubereitungen als Pulver mit einer mittleren Partikelgröße von 1 μm bis 10 000 μm , bevorzugt mit einer mittleren Partikelgröße von 10 μm bis 5 000 μm bevorzugt mit einer mittleren Partikelgröße von 20 μm bis 1 000 μm , besonders bevorzugt mit einer mittleren Partikelgröße von 100 μm bis 800 μm vorliegen.
- 10 Die erhaltenen pulverförmigen Produkte werden auf einem Gerät der Firma Malvern Instruments GmbH, Mastersizer S, untersucht. Zur Beschreibung der Breite der Partikelgrößenverteilung wurden für die Pulver die Werte $D(v,0.1)$, $D(v,0.5)$ und $D(v,0.9)$ bestimmt sowie die mittlere Partikelgröße der Verteilung $D[4,3]$ angegeben.
- 15 Die Mischungen der Komponente (i) (Diformiate) und Komponente (ii) (kurzkettige Carbonsäuren) können untereinander in beliebigen Gewichtsverhältnissen vorliegen, bevorzugt sind Gewichtsverhältnisse von (i) zu (ii) von 0,01 : 1 bis 1 : 0,01, besonders bevorzugt sind Gewichtsverhältnisse von (i) zu (ii) von 0, 1 : 1 bis 1 : 0,1, ganz besonders bevorzugt sind Gewichtsverhältnisse von (i) zu (ii) von 0, 3 : 1 bis 1 : 0,3.
- 20 Mischungen von Komponente (i) und Komponente (ii) sind als reine Blends möglich, das heißt, beide Substanzen werden in den gewünschten Partikelgrößen und Konzentrationsverhältnissen, ggfs. unter Zugabe von weiteren Additiven, zusammengemischt, wobei eine oder beide Substanzen auch durch z.B. ein Coating soweit erforderlich auch geschützt sein können. Weiterhin
- 25 sind Kern-Schale-Strukturen einsetzbar, d.h. Komponente (i) befindet sich als Kern innen und Komponente (ii) als Schale außen – oder umgekehrt. Selbstverständlich werden auch bei diesen Strukturen weitere Umhüllungen eingesetzt, soweit dies erforderlich ist. Auch ist es denkbar, beide Substanzen zusammen in einer gemeinsamen Matrix aus Trägermaterialien oder Schutzcolloiden zu verkapseln. Beispiele hierfür sind dem Fachmann bekannt und z.B. in R.A. Morten:
- 30 Fat-Soluble Vitamins, Pergamon Press, 1970, Seite 131 bis 145, beschrieben.
- Die Herstellung der Pulver kann durch dem Fachmann geläufige Kristallisations-, Fällungs-, Trocknungs-, Granulations- oder Agglomerationsverfahren oder sonstige in den gängigen Lehrbüchern beschriebenen Verfahren zur Bildung von Feststoffen erfolgen.
- 35 In einer bevorzugten Ausführungsform des Verfahrens werden Zubereitungen erhalten, deren deren Oberfläche zumindest zu 50 % insbesondere mindestens 70, ganz besonders bevorzugt mindestens 80, insbesondere mindestens 90 % von (ii) bedeckt ist.

Ein Gegenstand der vorliegenden Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Zubereitungen, bei dem man mindestens ein Diformiat durch Desublimation der Komponente (ii) beschichtet.

5

Bei diesem Verfahren wird Komponente (ii) sublimiert und auf den zu beschichtenden Zubereitungen desublimiert, d.h. niedergeschlagen. Solche Verfahren sind aus der Literatur bekannt als Sublimations- oder Desublimationsverfahren. Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht es die Komponenten (ii) homogen und in gewünschten Schichtdicken aufzutragen. Das Verfahren der Sublimation und Desublimation ist beschrieben in Ullmann's Encyclopedia of industrial Chemistry, Sixth Edition, 2000 Electronic Release, Kapitel 4.1. Geeignete Verdampfer (Sublimatoren) sind solche wie in Ullmanns a.o.o Kapitel 5.1 beschrieben, Kondensatoren (Desublimatoren) wie in Kapitel 5.2 beschrieben, Apparateausführungen und Verschaltungen sind in den Abbildungen 5,6,7, 9 und 10 beschrieben auf die hier ausdrücklich Bezug genommen wird. Als weiterer möglicher Kondensator sei die Wirbelschicht genannt.

Ein Gegenstand der vorliegenden Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Zubereitungen enthaltend mindestens ein Diformiat, bei dem man mindestens ein Diformiat, gegebenenfalls zusammen mit weiteren Bestandteilen und/oder Zuschlagstoffen in einem geeigneten Apparat vorlegt und mit der Komponente (ii), gegebenenfalls unter Zugabe weiterer Bestandteile, beschichtet.

Als geeignete Apparate seien exemplarisch genannt: Mischer, Wirbelschicht, Dragiertrommeln, Kugelcoater, etc..

25

Die vorteilhafterweise pulverförmig vorliegenden Diformiate (z.B. in kristalliner, amorpher Form, in Form von Adsorbaten, Extrudaten, Granulaten und oder Agglomeraten) werden hierbei in dem geeigneten Apparat, bevorzugt in einer Wirbelschicht oder einem Mischer vorgelegt. Die Diformiate werden, ggfls zusammen mit sogenannten Zuschlagstoffen und weiteren Bestandteilen vorgelegt. Pflugscharen, Schaufeln, Schnecken oder ähnliches sorgen für eine mehr oder minder intensive Produktdurchmischung. Klassische Beispiele sind Pflugscharmischer, Konusschneckenmischer oder ähnliche Apparate.

Auch sehr flache, kasten- oder trogförmige Bauformen mit einer oder mehreren Schnecken sind einsetzbar. Weitere Bauformen sind schnelllaufende Mischer wie z.B. der Turbolizer® Mixer/Coater von Hosokawa Micron B.V. sowie alle Arten von Trommelcoatern oder Dragiertrommeln.

35

Alternativ ist die Produktdurchmischung über eine Bewegung des gesamten Behälters möglich. Beispiele hierfür sind Taumelmischer, Trommelmischer oder ähnliches. Eine weitere Möglichkeit besteht in der Verwendung von pneumatischen Mischern. Die Mischung von Feststoffen ist beispielsweise in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Sixth Edition, 2000, Mixing of Solids beschrieben.

Die Beschichtung kann entweder direkt in dem Apparat nachgeschaltet durchgeführt werden.

Das genannte Verfahren kann sowohl kontinuierlich als auch diskontinuierlich durchgeführt werden (in entsprechend diskontinuierlich oder kontinuierlich arbeitenden Mischern)

In Einzelfällen kann es erforderlich sein, beim Aufbringen des Beschichtungsmittels oder unmittelbar danach/davor Puderungsmittel wie Talkum, Silikate oder ähnliches zum Vermeiden von Verklebungen zuzugeben.

Die Dosierung/Zugabe des Beschichtungsmittels erfolgt gegebenenfalls zusammen mit weiteren Bestandteilen üblicherweise über Einrichtungen zum Auftropfen oder Aufdüsen. Beispiele hierfür sind Lanzen, Brauseköpfe, Einstoff- oder Mehrstoffdüsen, in seltenen Fällen rotierende Tropf- oder Zerstäubungseinrichtungen. Im einfachsten Fall ist die Zugabe auch lokal als konzentrierter Strahl möglich.

Ein Gegenstand der vorliegenden Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von beschichteten Zubereitungen enthaltend mindestens ein Diformiat, bei dem man Komponente (ii), gegebenenfalls unter Zugabe weiterer Bestandteile in einem geeigneten Apparat vorlegt und Diformiate (i), gegebenenfalls zusammen mit weiteren Bestandteilen und/oder Zuschlagstoffen, zugibt.

In einer Ausführungsform dieses Verfahrens wird das zunächst feste Beschichtungsmittel in einen geeigneten Apparat gegeben und infolge einer Wandbeheizung des Apparats oder der Welle oder infolge des mechanischen Energieeintrags geschmolzen oder erweicht. Die Diformiate und gegebenenfalls weiteren Bestandteile und/oder Zuschlagsstoffe werden zugegeben und mit der geschmolzenen oder erweichten überzogen.

In einer Ausführungsform dieses Verfahrens werden zusätzlich zur Komponenten (ii) Träger im Mischer vorgelegt und gegebenenfalls vorgemischt und infolge hohem mechanischem Energieeintrags im selben oder in separaten Apparaten (Beispiele sind alle bereits genannten Mischer aber auch langsamlaufende Mühlen und Trockner) werden die Diformiate sowie gegebenenfalls weiteren Bestandteilen und/oder Zuschlagstoffen beschichtet.

Die Zugabe der Komponenten (ii) kann bei Überdruck, Normaldruck oder bei Unterdruck gegen Atmosphäre, vorzugsweise bei Normaldruck und Unterdruck erfolgen.

5 In einzelnen Fällen kann es vorteilhaft sein, die Diformiate sowie gegebenenfalls weitere Bestandteile und/oder Zuschlagsstoffe und/oder die Komponenten (ii) vorzuheizen oder zu kühlen (Veränderung von Viskosität, Veränderung der Benetzungseigenschaften, Beeinflussung der Erstarrungseigenschaften) sowie Wärme über die Behälterwand und/oder die Mischwerkzeuge zuzuführen oder zu entziehen. In einzelnen Fällen kann es erforderlich sein, Wasser- oder Lösungsmitteldämpfe abzuführen. Eine Veränderung der Benetzungseigenschaften kann auch
10 durch Zugabe oberflächenaktiver Substanzen wie Emulgatoren oder ähnliches erreicht werden.

Zur Verbesserung der Beschichtungseigenschaften kann es vorteilhaft sein, den Mischer zu evakuieren sowie gegebenenfalls mit Schutzgas zu überdecken. In Abhängigkeit von der Komponente (ii) ist dies mehrfach zu wiederholen.

15 Die Zugabe der Diformiate, gegebenenfalls weiterer Bestandteile und/oder Zuschlagsstoffen sowie der Komponente (ii) kann bei Bedarf an unterschiedlichen Orten im Apparat erfolgen.

In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung erfolgt die Herstellung der erfindungsgemäß Zubereitungen diskontinuierlich oder kontinuierlich in Wirbelschichten erfolgen.
20 Die Bewegung der Partikeln erfolgt durch das gegebenenfalls heiße oder gekühlte Wirbelgas. Als Wirbelgas sind z.B. Luft oder auch Inertgas (z.B. Stickstoff) geeignet. In Einzelfällen kann es sinnvoll sein, über die Behälterwand sowie über in die Wirbelschicht eingetauchte Wärmetauscherflächen Wärme zuzuführen oder zu entziehen. Geeignete Wirbelschichten sowie die erforderliche Peripherie sind Stand der Technik.
25

Die diskontinuierliche oder kontinuierliche Dosierung und gegebenenfalls die Vorheizung der Diformiate, gegebenenfalls der weiteren Bestandteile und Zuschlagstoffe erfolgt durch oben beschriebenen Einrichtungen, die dem Fachmann bekannt sind.

30 Beispielsweise können die Diformiate in einem Wirbelbett vorgelegt werden. Diese werden verwirbelt und durch Aufsprühen einer wässrigen oder nichtwässrigen Lösung oder Dispersion oder einer Schmelze einer geeigneten Komponenten (ii) beschichtet.

35 Hilfreich sind nach dem Stand der Technik bekannte Einbauten, welche eine gezielte Durchmischung des zu beschichtenden Feststoffs unterstützen. Beispiele hierfür sind drehende Verdrängungskörper, Wursterrohre aber auch speziell gefertigte Wirbelbodengeometrien (Neigung und/oder Perforierung des Bodens) oder die Unterstützung der gezielten Feststoffbewegung

durch sinnvoll angeordnete Düsen, z.B. tangential angeordnete Einstoff- oder Zweistoff oder Mehrstoffdüsen.

5 Die Herstellung von erfindungsgemäßen Zubereitungen kann in Einzelfällen vorteilhaft in Kombination von Mischer und Wirbelschicht erfolgen.

Ein Gegenstand der vorliegenden Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Zubereitungen enthaltend mindestens ein Diformiat, bei dem mindestens ein Diformiat, gegebenenfalls zusammen mit weiteren Bestandteilen und/oder Zuschlagstoffen in Schmelzen geeigneter Komponenten (ii) dispergiert und anschließend die so erhaltenen Dispersionen zerteilt und erstarrt.

10 In einer Ausführungsform dieses Verfahren können die Diformiate, gegebenenfalls zusammen mit weiteren Bestandteilen und/oder Zuschlagstoffen in Form einer Schmelze eingesetzt werden.

15 In einer weiteren Ausführungsform werden die erfindungsgemäßen Zubereitungen erhalten, indem man mindestens ein Diformiat (und gegebenenfalls die weiteren Bestandteile und/oder Zuschlagsstoffe) in Schmelzen der Komponenten (ii) suspendiert und anschließend die so erhaltenen Dispersionen zerstäubt und/oder zerteilt und erstarren lässt.

20 Diese Suspensionen werden anschließend in einem Kaltgasstrom –mit und ohne Verwendung von Bepuderungsmitteln – zerstäubt, so dass beschichtete Zubereitungen, enthaltend Diformiate, entstehen. Diese Verfahren sind dem Fachmann beispielsweise unter den Begriffen Sprühkühlung, Sprüherstarrung, Prillen oder Schmelzeverkapselung sowie Erstarren auf Kühlbändern, -walzen, Pastilliertellern und –bändern bekannt.

30 Bevorzugt werden die Schmelzen in einem ersten Schritt hergestellt, bevor die Diformiate zugeben und suspendiert werden. Das Suspendieren kann batchweise im Rührkessel oder auch kontinuierlich in z.B. dafür geeigneten Pumpen oder infolge ausreichend hoher Turbulenz einfach in Injektoren und Rohrleitungen erfolgen. Möglich ist auch der Einsatz statischer Mischer. Die Schutzbeheizung der erforderlichen Anlagenteile – einschließlich der Leitungen und Zerstäubungsorgane – ist dem Fachmann bekannt.

35 Als Kühlgas kommen bevorzugt Luft und Stickstoff in Frage. Die Gasführung kann im Gleich-, Gegen- oder Kreuzstrom erfolgen. Das Verfahren kann in klassischen Sprüh-, Prilltürmen oder sonstigen Behältern durchgeführt werden. Wirbelschichten mit und ohne Hold-up sind ebenfalls geeignet. Das Verfahren kann diskontinuierlich oder kontinuierlich betrieben werden. Die Ab-

trennung des Feststoffs ist z.B. in Zyklonen oder Filtern möglich. Alternativ ist das Auffangen des Feststoffs mit und ohne Nachkühlung in Wirbelschichten oder Mischern denkbar.

- 5 Als Zerstäubungsorgane sind Düsen (Ein- und Zweistoffdüsen oder Sonderbauformen) sowie Zerstäuberräder oder Zerstäuberscheiben oder -teller oder Zerstäuberkörbe - oder Sonderbauformen hiervon - geeignet.

- 10 In einer weiteren Ausführungsform zerstäubt und erstarrt man die so erhältlichen Dispersionen in Flüssigkeiten, in denen weder die Diformiate noch die Komponenten (ii) löslich sind. Eine klassische Festflüssigtrennung mit anschließender Trocknung führen zur erfindungsgemäßen Zubereitung.

- 15 Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung Zubereitungen enthaltend mindestens ein Diformiat, bei dem man mindestens ein Diformiat, gegebenenfalls weitere Bestandteile und/oder Zuschlagsstoffen in der Komponenten (ii) dispergiert, in einer wässrigen Lösung eines Schutzkolloids, vorzugsweise Gelatine oder/und Gelatinederivate oder/und Gelatineersatzstoffe unter Zusatz eines oder mehrerer Stoffe aus der Gruppe der Mono-, Di- der Polysaccharide und anschließend einer Formgebung und anschließender oder gleichzeitiger Trocknung unterwirft.

- 20 Bei diesem Verfahren werden bevorzugt sehr feinkörnige Diformiaten eingesetzt, die beispielsweise durch Fällung, Kristallisation, Sprühtrocknung oder Mahlung erhalten werden.

- 25 In einer Ausführungsform können den Diformiaten vor der Dispergierung in der lipophilen Komponente ein oder mehrere Emulgatoren und/oder Stabilisatoren zugegeben werden.

- 30 Die so erhaltenden Dispersionen (die Diformiate enthaltende Öltröpfchen) werden in einem anschließenden Verfahrensschritt in einer wässrigen Lösung eines Schutzkolloids, vorzugsweise Gelatine oder/und Gelatinederivate oder/und Gelatineersatzstoffe unter Zusatz eines oder mehrerer Stoffe aus der Gruppe der Mono-, Di- der Polysaccharide vorzugsweise Maisstärke emulgiert. Die so erhaltenen Emulsionen werden einer Formgebung durch Sprühung und anschließender oder gleichzeitiger Trocknung unterworfen.

- 35 In einer weiteren Ausführungsform enthalten die erfindungsgemäß Zubereitungen mindestens ein Diformiat an einen Träger gebunden.

Die Herstellung der Träger gebundenen Zubereitungen erfolgt nach dem Fachmann bekannten Herstellungsverfahren, wie z.B. durch Adsorption der erfindungsgemäßen Zubereitungen in flüssiger Form an die Trägersubstanzen.

- 5 Die erfindungsgemäßen Zubereitungen sind weitest gehend lagerstabil, was insbesondere bei ihrer Verwendung in Tierfuttermitteln von Vorteil ist.

- Die erfindungsgemäßen Zubereitungen eignen sich zur Verwendung in Futtermittel für Tiere (Tierfuttermitteln). Beispielsweise seien genannt: Schweine, Kühe, Geflügel und Haustiere, insbesondere Ferkel, Zuchtsauen, Mastschweine und Kälber.
- 10

Die erfindungsgemäßen Zubereitungen eignen sich insbesondere als Zusatz zu Tierfuttermitteln in Form von Futtermittelzusatzstoffen.

- 15 Futtermittelzusatzstoffe sind gemäß Futtermittelgesetz insbesondere solche Stoffe, die einzeln oder in Form von Zubereitungen dazu bestimmt sind, Futtermitteln zugesetzt zu werden, um
- die Beschaffenheit der Futtermittel oder der tierischen Erzeugnisse zu beeinflussen,
 - den Bedarf der Tiere an bestimmten Nähr- oder Wirkstoffen zu decken oder die tierische Erzeugung zu verbessern, insbesondere durch Einwirkung auf die Magen- und Darmflora
- 20 oder die Verdaulichkeit der Futtermittel oder durch Verringerung von Belästigungen durch Ausscheidungen der Tiere, oder
- besondere Ernährungszwecke zu erreichen oder bestimmte zeitweilige ernährungsphysiologische Bedürfnisse der Tiere zu decken.
- 25 Als Futtermittelzusatzstoffe gelten weiterhin Stoffe, die durch Rechtsverordnung nach § 4 Abs. 1 Nr. 3 Buchstabe b des Futtermittelgesetzes als Zusatzstoffe zugelassen sind.

- Die erfindungsgemäßen Zubereitungen eignen sich insbesondere als sogenannte „Acidifier“. Unter Acidifier werden solche Stoffe verstanden, die den pH-Wert absenken. Dabei sind sowohl
- 30 solche Stoffe umfasst, die den pH-Wert im Substrat (z.B. Tierfutter) absenken als auch solche die den pH-Wert im Magen-Darm Trakt des Tieres absenken.

- Die erfindungsgemäßen Zubereitungen eignen sich insbesondere als Leistungsförderer. In einer bevorzugten Ausführungsform werden die erfindungsgemäßen Zubereitungen als Leistungsförderer für Schweine, Geflügel und junge Wiederkäuer eingesetzt.
- 35

Tierfuttermittel werden so zusammengesetzt, dass der entsprechende Bedarf an Nährstoffen für die jeweilige Tierart optimal gedeckt wird. Im allgemeinen werden pflanzliche Futtermittelkom-

ponenten wie Mais-, Weizen- oder Gerstenschrot, Sojavollbohnsenschrot, Sojaextraktions-
schrot, Leinextraktionsschrot, Rapsextraktionsschrot, Gr nmehl oder Erbsenschrot als Rohpro-
teinquellen gewählt. Um einen entsprechenden Energiegehalt des Futtermittels zu gew hrleis-
ten, werden Sojaöl oder andere tierische oder pflanzliche Fette zugegeben. Da die pflanzlichen
5 Proteinquellen einige essentielle Aminosäuren nur in unzureichender Menge beinhalten, werden
Futtermittel häufig mit Aminosäuren angereichert. Hierbei handelt es sich vor allem um Lysin
und Methionin. Um die Mineralstoff- und Vitaminversorgung der Nutztiere zu gewährleisten,
werden außerdem Mineralstoffe und Vitamine zugesetzt. Die Art und Menge der zugesetzten
Mineralstoffe und Vitamine hängt von der Tierspezies ab und ist dem Fachmann bekannt (s. z.B.
10 Jeroch et al., Ernährung landwirtschaftlicher Nutztiere, Ulmer, UTB). Zur Deckung des Nähr-
stoff- und Energiebedarfs können Alleinfutter verwendet werden, die alle Nährstoffe im bedarfs-
deckenden Verhältnis zueinander enthalten. Es kann das einzige Futter der Tiere bilden. Alter-
nativ kann zu einem Körnerfutter aus Getreide ein Erg nzungsfutter gegeben werden. Hierbei
handelt es sich um eiweiß-, mineralstoff- und vitaminreiche Futtermischungen, die das Futter
15 sinnvoll ergänzen.

Die erfindungsgemäßen Zubereitungen eignen sich weiterhin als Konservierungsmittel, insbe-
sondere als Konservierungsmittel für Grünfutter und/oder Tierfutter.

20 Es wurde gefunden, dass die erfindungsgemäßen Zubereitungen vorteilhafterweise bei der Her-
stellung von Silage eingesetzt werden können. Sie beschleunigen die Milchsäuregärung bzw.
Verhindern ein Nachg ren und hemmen die Entwicklung schädlicher Hefen. Ein weiterer Ge-
genstand der Erfindung betrifft daher die Verwendung der erfindungsgemäßen Zubereitungen
als Silierungsmittel (Silierhilfsmittel)

25 Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung betrifft die Verwendung der erfindungsge-
m  en Zubereitungen in Düngemitteln.

Beispiel 1: Mischung aus Kaliumdiformiat mit Benzoesäure

30 In einem Becherglas wurden 30 g trockenes, kristallines Kaliumdiformiat mit 30 g pulverförmiger
Benzoesäure von Hand gemischt. Es wurde solange gemischt, bis die Mischung sichtlich homo-
gen war. Die erhaltene Mischung wurde offen unter Raumluft und im Exsikkator gelagert und
war lagerstabiler als das reine Kaliumdiformiat.

35 Beispiel 2: Kaliumdiformiat mit Benzoesäure, Lagerung bei 60 C

Ein Teil der Mischung aus Beispiel 1 wurde im geschlossenen Gefäß bei 60 C über einen Zeit-
raum von 24 Stunden gelagert. Es kam zu einer geringfügigen Verbackung des Pulvers. Nach-

dem das Pulver von Hand aufgerührt wurde, zeigte es eine bessere Lagerfähigkeit als das reine Kaliumdiformiat.

Beispiel 3: Kaliumdiformiat mit Benzoesäure, Aufschmelzen

- 5 Ein Ansatz nach Beispiel 1 wurde in einem druckfesten Behälter bei 130°C für einen Zeitraum von 7 Stunden im Trockenschrank behandelt. Bei dieser Temperatur schmolz die Mischung auf. Anschließend wurde der Behälter mit Inhalt auf Raumtemperatur abgekühlt. Der verschmolzene Inhalt wurde herausgebrochen und hinsichtlich Lagerstabilität getestet. Er zeigte eine bessere Lagerfähigkeit als die Mischungen nach Beispiel 1 und 2

10

Beispiel 4: Kaliumdiformiat mit Natriumbenzoat (pulverförmig)

In einem Becherglas wurden 80 g kristallines Kaliumdiformiat mit 20 g fein gemahlenem Natriumbenzoat gemischt. Die Mischung wurde im Exsikkator gelagert und zeigte eine geringfügig bessere Lagerstabilität als das reine Kaliumdiformiat.

15

Beispiel 5: Kaliumdiformiat mit Natriumbenzoat (flüssig)

In einem Becherglas wurden 10 g kristallines Kaliumdiformiat mit 1 g gesättigter methanolischer Natriumbenzoatlösung (ca. 5%ig) besprüht und im Vakuumtrockenschrank getrocknet. Das so erzeugte Pulver blieb unter Raumbedingungen rieselfähig.

20

Beispiel 6: Mischung aus Kaliumdiformiat mit Natriumpropionat

In einem Becherglas wird 30 g trockenes, kristallines Kaliumdiformiat mit 30 g pulverförmiger Natriumpropionat von Hand gemischt. Es wird solange gemischt, bis die Mischung sichtlich homogen ist. Die erhaltene Mischung wird offen unter Raumluft und im Exsikkator gelagert.

25

Beispiel 7: Kaliumdiformiat mit Natriumpropionat, Lagerung bei 60°C

Ein Teil der Mischung aus Beispiel 6 wird im geschlossenen Gefäß bei 60°C über einen Zeitraum von 24 Stunden gelagert.

- 30 Beispiel 8: Kaliumdiformiat mit Natriumpropionat, Aufschmelzen

Ein Ansatz nach Beispiel 5 wird in einem druckfesten Behälter bei 130°C für einen Zeitraum von 7 Stunden im Trockenschrank behandelt. Bei dieser Temperatur schmilzt die Mischung auf. Anschließend wird der Behälter mit Inhalt auf Raumtemperatur abgekühlt. Der verschmolzene Inhalt wird herausgebrochen und hinsichtlich Lagerstabilität getestet.

35

Beispiel 9: Kaliumdiformiat mit Natriumpropionat (pulverförmig)

In einem Becherglas werden 80 g kristallines Kaliumdiformiat mit 20 g fein gemahlenem Natriumpropionat gemischt. Die Mischung wird im Exsikkator gelagert.

Beispiel 10: Kaliumdiformiat mit Natriumpropionat (flüssig)

In einem Becherglas werden 10 g kristallines Kaliumdiformiat mit 1 g gesättigter methanolischer Natriumbenzoatlösung (ca. 5%ig) besprüht und im Vakuumtrockenschrank getrocknet.

Ansprüche

1. Zubereitung, enthaltend
 - (i) mindestens ein Diformiat der allgemeinen Formel
5 $\text{XH}(\text{COOH})_2$, wobei $\text{X} = \text{Na}, \text{K}, \text{Cs}, \text{NH}_4$ und
 - (ii) mindestens eine kurzkettige Carbonsäure und/oder mindestens ein Salz der kurzkettigen Carbonsäure und/oder mindestens ein Ester der kurzkettigen Carbonsäure und/oder mindestens ein Derivat der kurzkettigen Carbonsäure.
10
2. Zubereitung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Diformiat Kaliumdiformiat eingesetzt wird.
3. Zubereitung nach Anspruch 1 und/oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass als kurzkettige Carbonsäure (ii) Verbindungen eingesetzt werden ausgewählt aus der Gruppe bestehend
15 aus den Säuren und/oder Salze und/oder Ester von Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Fumarsäure, Salicylsäure, Zitronensäure, Milchsäure und/oder Weinsäure.
4. Zubereitungen nach Anspruch 1 und/oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass als kurzkettige Carbonsäure
20
- (iii) Benzoesäure und/oder die Salze der Benzoesäure und/oder Ester der Benzoesäure und/oder Derivate der Benzoesäure und/oder die Salze der Benzoesäurederivate und/oder Ester der Benzoesäurederivate
25 eingesetzt wird.
5. Zubereitung nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass als (ii) Natriumpropionat eingesetzt wird.
30
6. Zubereitung nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass Gewichtsverhältnisse von (i) zu (ii) zwischen 0,01 : 1 und 1 : 0,01 liegen.
7. Zubereitung nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche in fester Form, insbesondere in Form eines Pulvers, insbesondere in Form eines Pulvers mit einer mittleren Partikelgröße von 1 μm bis 10 000 μm .
35

8. Zubereitung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass sie als Pulver mit einer mittleren Partikelgröße von 10 µm bis 5 000 µm vorliegt.
9. Zubereitung nach einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass
5 die Zubereitung weitere Bestandteile und/oder Zuschlagstoffe und/oder Träger enthält.
10. Verfahren zur Herstellung von Zubereitungen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man (i) mit (ii) mischt.
- 10 11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Lösung von (i) und/oder (ii) mit einer Lösung von (i) und/oder (ii) mischt und gegebenenfalls anschließend das oder die Lösungsmittel entfernt.
12. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass man (i) und/oder (ii) in Form
15 einer Schmelze mit (ii) und/oder (i) mischt.
13. Verfahren zur Herstellung von Zubereitungen gemäß Anspruch 1, bei dem man
 - (i) mindestens ein Diformiat, gegebenenfalls unter Zumischung weiterer Bestandteile und/oder Zuschlagstoffe vorlegt
 - 20 (ii) die so erhaltene Mischung mit mindestens einer kurzkettigen Carbonsäure und/oder mindestens einem Salz der kurzkettigen Carbonsäure und/oder mindestens einem Ester der kurzkettigen Carbonsäure und/oder mindestens einem Derivat der kurzkettigen Carbonsäure beschichtet.
- 25 14. Verfahren zur Herstellung von Zubereitungen gemäß Anspruch 1 bei dem man
 - (i) mindestens eine kurzkettige Carbonsäure und/oder mindestens ein Salz der kurzkettigen Carbonsäure und/oder mindestens ein Ester der kurzkettigen Carbonsäure und/oder mindestens ein Derivat der kurzkettigen Carbonsäure, gegebenenfalls unter
30 Zugabe weiterer Bestandteile in einem geeigneten Apparat vorlegt
 - (ii) mindestens ein Diformiat, gegebenenfalls zusammen mit weiteren Bestandteilen und/oder Zuschlagstoffen, zugibt.
15. Verfahren zur Herstellung von Zubereitungen gemäß Anspruch 1 bei dem man mindestens
35 ein Diformiat durch Desublimation mindestens einer kurzkettigen Carbonsäure und/oder mindestens einem Salz der kurzkettigen Carbonsäure und/oder mindestens einem Ester der

kurzkettigen Carbonsäure und/oder mindestens einem Derivat der kurzkettigen Carbonsäure beschichtet.

16. Verfahren zur Herstellung von Zubereitungen gemäß Anspruch 1 bei dem man

5

(i) mindestens ein Diformiat, gegebenenfalls zusammen mit weiteren Bestandteile und/oder Zuschlagsstoffen in mindestens einer kurzkettigen Carbonsäure und/oder mindestens einem Salz der kurzkettigen Carbonsäure und/oder mindestens einem Ester der kurzkettigen Carbonsäure und/oder mindestens einem Derivat der kurzkettigen Carbonsäure, dispergiert,

10

(ii) in einer wässrigen Lösung eines Schutzkolloids, vorzugsweise Gelatine oder/und Gelatinederivate oder/und Gelatineersatzstoffe unter Zusatz eines oder mehrerer Stoffe aus der Gruppe der Mono-, Di- der Polysaccharide emulgiert

(iii) und Formgebung durch Sprühung und anschließender oder gleichzeitiger Trocknung unterwirft.

15

17. Verwendung einer Zubereitung nach mindestens einem der vorangegangenen Ansprüche in Prämixen für Tierfuttermitteln.

20 18. Verwendung einer Zubereitung nach mindestens einem der vorangegangenen Ansprüche in Futtermittelzusatzstoffen und/oder Tierfuttermitteln, insbesondere für Schweine, Geflügel und Kälber.

25 19. Verfahren zur Herstellung eines Diformiat enthaltenden Futtermittels und/oder Futtermittelzusatzstoffes, dadurch gekennzeichnet, dass man

(i) Zubereitung nach einem der Ansprüche 1 bis 9 zur einem Prämix gibt

(ii) den so erhaltenen Prämix mit den übrigen Inhaltsstoffen des Futtermittels und/oder Futtermittelzusatzstoffes mischt.

30

20. Tierfuttermittel enthaltend eine Zubereitung nach mindestens einem der vorangegangenen Ansprüche.

35 21. Verwendung einer Zubereitung nach mindestens einem der vorangegangenen Ansprüche als Leistungsförderer und/oder Wachstumsförderer.

22. Verwendung einer Zubereitung nach mindestens einem der vorangegangenen Ansprüche als Acidifier.
- 5 23. Verwendung einer Zubereitung nach mindestens einem der vorangegangenen Ansprüche als Konservierungsmittel.
24. Verwendung einer Zubereitung nach mindestens einem der vorangegangenen Ansprüche als Siliermittel.
- 10 25. Verwendung einer Zubereitung nach mindestens einem der vorangegangenen Ansprüche in Düngemitteln.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/07259

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C07C51/41 C07C53/06 A23K1/16 A23K1/18 A23K3/03
C05C3/00 C05F11/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07C A23K C05C C05F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data, CHEM ABS Data, CAB Data, FSTA, BIOSIS

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	WO 03 040078 A (BASF AG ; SLANY MICHAEL (DE); KARL JOERN (DE); ROEPER MICHAEL (DE);) 15 May 2003 (2003-05-15) page 10, line 10 -page 11, line 18 & DE 101 54 715 A (BASF) 22 May 2003 (2003-05-22) cited in the application ---	1-3, 10, 20-24
P, X	WO 02 064336 A (HOEYVIK HENRIK ; NORSK HYDRO AS (NO); LIV KARI JOHANNESSEN (NO)) 22 August 2002 (2002-08-22) page 3, paragraph 2 examples 2,3 claims 1-7 --- -/--	1-4, 6, 9, 10



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

& document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

23 October 2003

Date of mailing of the international search report

29/10/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Dekeirel, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/07259

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 96 35337 A (NORSK HYDRO AS ;HJOERNEVIK LEIF (NO); JOHNSEN FREDDY (NO); PLOENES) 14 November 1996 (1996-11-14) cited in the application examples 1-5 claims 1,3,4,6 ---	1-3,10, 20,21
X	WO 98 20911 A (OLSEN BRITT GUNHILD ;GRANLI TOM (NO); HJOERNEVIK LEIF (NO); HOEYVI) 22 May 1998 (1998-05-22) cited in the application page 2, paragraph 4 page 6, line 1 - line 5 examples 1,2 claims 1,2 ---	1-3,10, 11,20,25
X	WO 97 05783 A (RINGDAL OLE ;FLESAND OLA (NO); HJOERNEVIK LEIF (NO); JOHNSEN FRED) 20 February 1997 (1997-02-20) cited in the application example 3 claims 10,11 ---	1-3,6, 10,11,23
X	WO 98 19560 A (RINGDAL OLE ;HJOERNEVIK LEIF (NO); JOHNSEN FREDDY (NO); NORSK HYDR) 14 May 1998 (1998-05-14) cited in the application the whole document ---	1-3,20, 21
A	WO 01 19207 A (SELMER OLSEN INGVAR ;HJOERNEVIK LEIF (NO); JOHNSEN FREDDY (NO); NO) 22 March 2001 (2001-03-22) cited in the application the whole document -----	1,22-24

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/07259

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 03040078	A	15-05-2003	DE 10154715 A1	22-05-2003
			DE 10210730 A1	25-09-2003
			WO 03040078 A1	15-05-2003
WO 02064336	A	22-08-2002	NO 20010727 A	14-08-2002
			CA 2434924 A1	22-08-2002
			WO 02064336 A1	22-08-2002
			NO 20033515 A	07-08-2003
WO 9635337	A	14-11-1996	NO 951883 A	13-11-1996
			AU 709672 B2	02-09-1999
			AU 5781696 A	29-11-1996
			BG 102089 A	31-07-1998
			BR 9608833 A	15-06-1999
			CA 2220672 A1	14-11-1996
			CN 1187759 A ,B	15-07-1998
			CZ 9703506 A3	18-03-1998
			DE 825818 T1	25-06-1998
			EA 406 B1	24-06-1999
			EP 1273238 A2	08-01-2003
			EP 0825818 A1	04-03-1998
			ES 2114515 T1	01-06-1998
			HU 9801943 A2	30-11-1998
			JP 11504818 T	11-05-1999
			LT 97176 A ,B	25-03-1998
			WO 9635337 A1	14-11-1996
			NZ 308235 A	29-04-1999
			PL 323476 A1	30-03-1998
			RO 117141 B1	30-11-2001
			SK 150497 A3	08-04-1998
			US 5935625 A	10-08-1999
WO 9820911	A	22-05-1998	NO 964762 A	11-05-1998
			AT 213169 T	15-02-2002
			AU 4970997 A	03-06-1998
			DE 69710498 D1	21-03-2002
			DE 69710498 T2	03-07-2003
			DK 961620 T3	27-05-2002
			EP 0961620 A1	08-12-1999
			WO 9820911 A1	22-05-1998
WO 9705783	A	20-02-1997	NO 953082 A	10-02-1997
			AU 6672396 A	05-03-1997
			CA 2228745 A1	20-02-1997
			EP 0845947 A1	10-06-1998
			JP 11510060 T	07-09-1999
			NO 980480 A	09-03-1998
			WO 9705783 A1	20-02-1997
			NZ 315108 A	29-09-1999
			RU 2157070 C2	10-10-2000
			US 5993875 A	30-11-1999
WO 9819560	A	14-05-1998	NO 964645 A	04-05-1998
			AU 4794997 A	29-05-1998
			CN 1235521 A	17-11-1999
			EP 0957690 A1	24-11-1999
			JP 2001503626 T	21-03-2001
			WO 9819560 A1	14-05-1998

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.

PCT/EP 03/07259

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9819560	A	NZ 335458 A	26-01-2001
		RU 2201104 C2	27-03-2003
		US 6132796 A	17-10-2000
<hr/>			
WO 0119207	A	22-03-2001	NO 994462 A
		AU 7460400 A	16-03-2001
		EP 1211954 A1	17-04-2001
		WO 0119207 A1	12-06-2002
		NO 20021184 A	22-03-2001
			08-03-2002
<hr/>			

INTERNATIONALE RESEARCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/07259

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C07C51/41 C07C53/06 A23K1/16 A23K1/18 A23K3/03
C05C3/00 C05F11/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RESEARCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C07C A23K C05C C05F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data, CHEM ABS Data, CAB Data, FSTA, BIOSIS

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P,X	WO 03 040078 A (BASF AG ; SLANY MICHAEL (DE); KARL JOERN (DE); ROEPER MICHAEL (DE);) 15. Mai 2003 (2003-05-15) Seite 10, Zeile 10 -Seite 11, Zeile 18 & DE 101 54 715 A (BASF) 22. Mai 2003 (2003-05-22) in der Anmeldung erwähnt ---	1-3,10, 20-24
P,X	WO 02 064336 A (HOEYVIK HENRIK ;NORSK HYDRO AS (NO); LIV KARI JOHANNESSEN (NO)) 22. August 2002 (2002-08-22) Seite 3, Absatz 2 Beispiele 2,3 Ansprüche 1-7 ----- -/-	1-4,6,9, 10

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

23. Oktober 2003

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

29/10/2003

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Dekeirel, M

INTERNATIONALE RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/07259

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Beitr. Anspruch Nr.
X	WO 96 35337 A (NORSK HYDRO AS ;HJOERNEVIK LEIF (NO); JOHNSEN FREDDY (NO); PLOENES) 14. November 1996 (1996-11-14) in der Anmeldung erwähnt Beispiele 1-5 Ansprüche 1,3,4,6 ---	1-3,10, 20,21
X	WO 98 20911 A (OLSEN BRITT GUNHILD ;GRANLI TOM (NO); HJOERNEVIK LEIF (NO); HOEYVI) 22. Mai 1998 (1998-05-22) in der Anmeldung erwähnt Seite 2, Absatz 4 Seite 6, Zeile 1 - Zeile 5 Beispiele 1,2 Ansprüche 1,2 ---	1-3,10, 11,20,25
X	WO 97 05783 A (RINGDAL OLE ;FLESAND OLA (NO); HJOERNEVIK LEIF (NO); JOHNSEN FRED) 20. Februar 1997 (1997-02-20) in der Anmeldung erwähnt Beispiel 3 Ansprüche 10,11 ---	1-3,6, 10,11,23
X	WO 98 19560 A (RINGDAL OLE ;HJOERNEVIK LEIF (NO); JOHNSEN FREDDY (NO); NORSK HYDR) 14. Mai 1998 (1998-05-14) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument ---	1-3,20, 21
A	WO 01 19207 A (SELMER OLSEN INGVAR ;HJOERNEVIK LEIF (NO); JOHNSEN FREDDY (NO); NO) 22. März 2001 (2001-03-22) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument -----	1,22-24

INTERNATIONALER RESEARCHBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/07259

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 03040078	A	15-05-2003	DE 10154715 A1 22-05-2003 DE 10210730 A1 25-09-2003 WO 03040078 A1 15-05-2003
WO 02064336	A	22-08-2002	NO 20010727 A 14-08-2002 CA 2434924 A1 22-08-2002 WO 02064336 A1 22-08-2002 NO 20033515 A 07-08-2003
WO 9635337	A	14-11-1996	NO 951883 A 13-11-1996 AU 709672 B2 02-09-1999 AU 5781696 A 29-11-1996 BG 102089 A 31-07-1998 BR 9608833 A 15-06-1999 CA 2220672 A1 14-11-1996 CN 1187759 A , B 15-07-1998 CZ 9703506 A3 18-03-1998 DE 825818 T1 25-06-1998 EA 406 B1 24-06-1999 EP 1273238 A2 08-01-2003 EP 0825818 A1 04-03-1998 ES 2114515 T1 01-06-1998 HU 9801943 A2 30-11-1998 JP 11504818 T 11-05-1999 LT 97176 A , B 25-03-1998 WO 9635337 A1 14-11-1996 NZ 308235 A 29-04-1999 PL 323476 A1 30-03-1998 RO 117141 B1 30-11-2001 SK 150497 A3 08-04-1998 US 5935625 A 10-08-1999
WO 9820911	A	22-05-1998	NO 964762 A 11-05-1998 AT 213169 T 15-02-2002 AU 4970997 A 03-06-1998 DE 69710498 D1 21-03-2002 DE 69710498 T2 03-07-2003 DK 961620 T3 27-05-2002 EP 0961620 A1 08-12-1999 WO 9820911 A1 22-05-1998
WO 9705783	A	20-02-1997	NO 953082 A 10-02-1997 AU 6672396 A 05-03-1997 CA 2228745 A1 20-02-1997 EP 0845947 A1 10-06-1998 JP 11510060 T 07-09-1999 NO 980480 A 09-03-1998 WO 9705783 A1 20-02-1997 NZ 315108 A 29-09-1999 RU 2157070 C2 10-10-2000 US 5993875 A 30-11-1999
WO 9819560	A	14-05-1998	NO 964645 A 04-05-1998 AU 4794997 A 29-05-1998 CN 1235521 A 17-11-1999 EP 0957690 A1 24-11-1999 JP 2001503626 T 21-03-2001 WO 9819560 A1 14-05-1998

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/07259

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9819560 A		NZ 335458 A	26-01-2001
		RU 2201104 C2	27-03-2003
		US 6132796 A	17-10-2000
WO 0119207 A	22-03-2001	NO 994462 A	16-03-2001
		AU 7460400 A	17-04-2001
		EP 1211954 A1	12-06-2002
		WO 0119207 A1	22-03-2001
		NO 20021184 A	08-03-2002

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.